

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-81932

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 17/00	A	9040-4G		
// B 0 1 J 23/10	Z A B A	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-229072

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 松倉 実

長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会
社塩尻研究所内

(74) 代理人 弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 酸化第二セリウムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い比表面積であり、高温での比表面積の低下が少なく安定しているもので、更に色調を白色に近づけた酸化第二セリウムを提供する。

【構成】 炭酸セリウムを特殊な条件にて加湿加熱処理し、モノオキシ炭酸セリウムを得た後、それを焼成し酸化第二セリウムを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸セリウムを相対湿度80%以上の高湿度下で、60~100℃の温度範囲にて加湿加熱処理を行ないモノオキシ炭酸セリウムにした後、焼成することを特徴とする酸化第二セリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化第二セリウムの製造方法に関し、詳しくは、高湿度領域でも比表面積の低下が少なく安定した酸化第二セリウムおよび色調として白色に近い酸化第二セリウムを提供することに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化第二セリウムは、排ガス清浄用触媒、シリコンゴムフィラー、研磨材等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気中で酸素を吸収し、還元雰囲気中で酸素を放出するという酸化第二セリウムの特性を利用して、HC、CO、NO_xに対する浄化率の向上等が行なわれており、またシリコンゴムフィラーにおいてはゴム強度を低下させることなく耐熱性を向上させる添加剤として利用されている。このような従来の酸化第二セリウムは、通常、例えばセリウムの硝酸塩溶液または塩酸塩溶液に、蔭酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈殿物を分別、洗浄、乾燥および焼成する方法等により製造されている。しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化第二セリウムは、100m²/g程度の比表面積を有するものの、800℃焼成で比表面積が10m²/g以下に低下する、更にシリコンゴムに添加して使用する際、酸化第二セリウムの黄色度が高いため、ゴムの色が黄色っぽくなるという欠点を有していた。また、研磨材に用いられている酸化第二セリウムの研磨能力はメカノケミカルな部分（表面活性）に大きく左右されるため、通常の800~1000℃程度の焼成温度域での高比表面積化が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような用途に用い、更に性能等を向上させるため、酸化第二セリウムの特性として、更に高い比表面積、高温での比表面積の低下が少なく安定しているもの並びに色調を白色に近づけることが要求されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の課題を解決すべく種々検討した結果、炭酸セリウムを相対湿度80%以上の高湿度下で、60~100℃の温度範囲にて加湿加熱処理を行ないモノオキシ炭酸セリウムにした後、焼成することを特徴とする酸化第二セリウムの製造方法を見出した。

【0005】まず、原料である炭酸セリウムについて記す。炭酸セリウムは市販されており、それを使用することも本発明ではできる。炭酸セリウムを製造する一例を

示すとする以下になる。即ち、まず硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合し、炭酸セリウム沈殿物を得る。この際混合順序は、硝酸セリウム水溶液に、重炭酸アンモニウム水溶液を添加しても、また重炭酸アンモニウム水溶液に硝酸セリウム水溶液を添加混合しても良い。該硝酸セリウム水溶液の濃度は、好ましくは30~200g/リットル、特に好ましくは100~150g/リットルの範囲である。また硝酸セリウム水溶液と重炭酸アンモニウム水溶液との混合割合は、各水溶液中に含有される硝酸セリウムおよび重炭酸アンモニウムの重量比で1:1.4~3の範囲であるのが好ましい。この際得られる炭酸セリウムは、3価のセリウムでCe₂(CO₃)₃・xH₂O (x=1~8)である。

【0006】本発明では次に、上記のようにして得られた炭酸セリウムや市販のものを60~100℃の温度範囲にて相対湿度80%以上の高湿度下にて加湿加熱処理を行なう。この処理により、六角板状の炭酸セリウムから針状ないしは球状のモノオキシ炭酸セリウム〔Ce₂O(CO₃)₂・xH₂O (x=1~6)〕が生成する。

【0007】上記加湿加熱処理は、恒温恒湿器やスチームを導入した乾燥器等により行なうことができ、その処理時間は、1時間以上が望ましい。加湿乾燥処理の温度が60℃未満の場合には、結晶水が脱離し難いためか、モノオキシ炭酸セリウムが生成せず、100℃を越えると結晶水の脱離前に、表面水分の脱離が生じるためか、モノオキシ炭酸セリウムの生成割合が低下し、大半がCe(OH)(CO₃)₂・xH₂O等の塩基性炭酸塩となるため、上記温度範囲とする必要がある。また、相対湿度が80%未満だと、結晶水の脱離前に表面水分が脱離するためか、通常の乾燥処理と同様に炭酸セリウムから非晶質部分が現われてきてしまうため好ましくない。

【0008】次に、生成させたモノオキシ炭酸セリウムを焼成することにより酸化第二セリウムが得られるが、この焼成温度は300~650℃が好ましく、より好ましくは300~550℃で、焼成時間は1~4時間が好ましい。焼成温度が300℃未満の場合には焼成時間を長くしても完全にCeO₂に変化し難く、550℃を越えると得られたCeO₂の比表面積が比較的小さいので望ましくない。

【0009】本発明にて得られる酸化第二セリウムは、140m²/g以上と比表面積が大きく、また高温、特に700℃以上でも比表面積の低下が少ない特性を有し、白色度の高い色調のものである。また、その形状も針状、球状、立方体等であり、球状、立方体の場合、それぞれ径、一辺が20μm以下であり、針状の場合太さが10μm以下、長さが60μm、アスペクト比が3以上が普通であるが、この値に限定されるものではない。本発明の製造法により得られる酸化第二セリウムは、そのままでも使用することもできるが、排ガス清浄用触媒

に用いる場合には酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、アルカリ土類金属酸化物と混合したり、シリコンゴムフィラーに用いる場合には二酸化チタン、酸化アルミニウム等と混合し、研磨材に用いる場合には、希土類金属酸化物およびフッ化物や酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムといった通常の研磨材と混合して用いることもできる。

【0010】

【実施例】以下に実施例および比較例にて詳説する。

実施例1

高純度硝酸セリウム溶液(東北金属化学株式会社製、純度99.95%)を水に溶解し、35℃にて、酸化第二セリウム CeO_2 換算で50g/リットルの硝酸セリウム水溶液1リットルに、濃度150g/リットルの重炭酸アンモニウム水溶液1リットルを添加混合し、六角板状の炭酸セリウムの沈殿物として2300g得た。得られた沈殿物を恒温恒湿器に入れ、85℃にて、相対湿度95%下で8時間加湿乾燥処理をし、針状のモノオキシ炭酸セリウム $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1700gを得た。これを400℃で2時間焼成し酸化第二セリウムを得た。得られた酸化第二セリウムの特性および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成し比表面積の変化した値を表1に示す。

【0011】なお、表1中に示した黄色度(YI値)は以下のようにして測定した値である。黄色度とは白色から黄方向に離れる度合いを示すもので、理想的な白色は黄色度がほぼ0となる。黄色さが増して、理想的な白色から遠ざかるに従って、黄色度の数値が大きくなる。黄色度の測定に際し、得られた焼成物をナイロンボット(ナイロンボール)で約2時間解砕し、平均粒径 $d_{50} = 2.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ で $22 \mu\text{m}$ 以下の粉末にする。この解砕粉約5gを東京電色(株)製、色差計にて丸セル(30mmφ*

*×15t)に無加圧にて詰め測定し、XYZの各値を測り、ASTM E 313に準じYI値(黄色度)を求めた。表1に示したYI値は一サンプルにつき3回、上記操作を繰り返し、各3回測定し計9回の平均値にて表示した。

【0012】比較例1

実施例1において炭酸セリウムの沈殿物を加湿乾燥処理せず、直接400℃で2時間焼成し酸化第二セリウムを得た。それ以外の条件は実施例1と同一である。得られた酸化第二セリウムの特性および800℃、5時間再焼成での比表面積値を表1に示す。

【0013】比較例2

実施例1で得られた六角板状の炭酸セリウムの沈殿物をオートクレープに入れ、120℃にて8時間水熱処理を行なった。得られた生成物の主なものは、六角板状と球状の塩基性炭酸セリウム $(\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ で、モノオキシ炭酸セリウムの生成量は全体の5%程度であった。この混合物を400℃で2時間焼成し、表1に示す酸化第二セリウムを得た。また、この800℃で5時間再焼成した後の比表面積値も表1に示す。

【0014】比較例3

実施例1で得られた六角板状の炭酸セリウムの沈殿物をスチームを導入の恒温恒湿器に入れ、50℃で相対湿度95%にて8時間加湿加熱処理を行なった。その結果、モノオキシ炭酸セリウムは得られず、六角板状の炭酸セリウムのままであった。これを400℃で2時間焼成し、表1に示す酸化第二セリウムを得て、更に800℃で5時間再焼成し比表面積の変化を求めた。

【0015】

【表1】

	400℃×2時間焼成後		800℃×5時間再焼成後
	比表面積(m^2/g)	YI値	比表面積(m^2/g)
実施例1	153	21	15.2
比較例1	112	32	2.7
比較例2	112	31	2.8
比較例3	121	28	5.7

【0016】実施例2

重炭酸アンモニウム水溶液に、硝酸セリウム水溶液を添加混合した以外は、実施例1と同一条件にて六角板状の炭酸セリウムを得た。この沈殿物2300gをスチーム導入乾燥器にて、95℃で相対湿度95%にて8時間加湿加熱処理を行ない、針状のモノオキシ炭酸セリウム $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1700gを得た。これを300℃で4時間焼成し、表2に示す特性の酸化第二セリ

ウムを得た。更にこれを800℃で5時間再焼成し比表面積の変化を求め、その値を表2に示す。

【0017】比較例4

実施例2で得た六角板状の炭酸セリウムの沈殿物を、加湿加熱処理をせず、直接300℃で4時間焼成し、表2に示す特性の酸化第二セリウムを得て、実施例2と同様の再焼成処理を行ない、表2の値に変化することが分った。

【0018】

* * 【表2】

	300℃×4時間焼成後		800℃×5時間再焼成後
	比表面積(m ² /g)	YI値	比表面積(m ² /g)
実施例2	161	24	13.6
比較例4	121	34	2.8

【0019】実施例3

実施例1と同様にして調製した六角板状の炭酸セリウムの沈殿物を恒温恒湿器に入れ、60℃、相対湿度90%において12時間加湿乾燥処理を行ない、針状のモノオキシ炭酸セリウムCe₂O(CO₃)₂・3H₂O180gを得た。得られたモノオキシ炭酸セリウムを500℃で2時間焼成して得られた酸化第二セリウムの特性および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成した際の比表面積を表3に示す。

【0020】比較例5

※実施例1と同様にして調製した六角板状の炭酸セリウムの沈殿物を恒温恒湿器に入れ、60℃、相対湿度70%において12時間加湿乾燥処理を行なったが、モノオキシ炭酸セリウムは得られず、六角板状の炭酸セリウムのままであった。この炭酸セリウムを500℃で2時間焼成して得られた酸化第二セリウムの特性および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成した際の比表面積を表3に示す。

【0021】

* * 【表3】

	500℃×2時間焼成後		800℃×5時間再焼成後
	比表面積(m ² /g)	YI値	比表面積(m ² /g)
実施例3	142	19	14.7
比較例5	103	28	3.1

【0022】実施例4

実施例2と同様にして調製した六角板状の炭酸セリウムの沈殿物をスチームを導入した乾燥器に入れ、85℃、相対湿度80%において8時間加湿乾燥処理を行ない、針状のモノオキシ炭酸セリウム1700gを得た。得られたモノオキシ炭酸セリウムCe₂O(CO₃)₂・H₂Oを500℃で2時間焼成して得られた酸化第二セリウムの特性および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成した際の比表面積を表4に示す。

【0023】比較例6

実施例2と同様にして調製した六角板状の炭酸セリウムの沈殿物をスチームを導入した乾燥器に入れ、85℃、相対湿度70%において8時間加湿乾燥処理を行なったが、モノオキシ炭酸セリウムは得られず、六角板状の炭酸セリウムのままであった。この炭酸セリウムを500℃で2時間焼成して得られた酸化第二セリウムの特性お★

★および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成した際の比表面積を表4に示す。

【0024】比較例7

実施例2と同様にして調製した六角板状の炭酸セリウムの沈殿物を底部に水を張ったバットを置いた乾燥器に入れ、110℃、相対湿度85%相当の水蒸気圧において、8時間加湿乾燥処理を行なった。この際の主生成物は六角板状と球状の塩基性炭酸セリウム塩で、この他に20%程度の未反応の六角板状を保った炭酸セリウムが認められ、目的とするモノオキシ炭酸セリウムの生成量は全体の5%程度であった。得られた混合物を500℃で2時間焼成して得られた酸化第二セリウムの特性および該酸化第二セリウムを800℃で5時間再焼成した際の比表面積を表4に示す。

【0025】

【表4】

	500℃×2時間焼成後		800℃×5時間再焼成後
	比表面積(m ² /g)	YI値	比表面積(m ² /g)
実施例4	147	18	14.8
比較例6	96	27	2.7
比較例7	105	26	4.9

【0026】

【発明の効果】本発明にて得られる酸化第二セリウムは、従来の酸化第二セリウムに比較して

イ) 大きな比表面積を有する

ロ) 高温での比表面積の低下が少ない。

50 ハ) 白色に近い色調を呈する。

等多くの効果がある。また、本発明の製造方法では、前記の特性を有する本発明の酸化第二セリウムを再現性良く、かつ容易に製造することができる。そのため、本発

明で得られる酸化第二セリウムは、排ガス清浄用触媒、シリコーンゴムフィラー等のように耐熱安定性が要求される酸化第二セリウムに特に適する。